

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B01D 71/68

(45) 공고일자 1995년 07월 10일  
(11) 공고번호 특 1995-0007322

(21) 출원번호	특 1992-0008940	(65) 공개번호	특 1993-0023056
(22) 출원일자	1992년 05월 26일	(43) 공개일자	1993년 12월 18일
(71) 출원인	재단법인 한국화학연구소 채영복 대전광역시 유성구 장동 100		

(72) 발명자  
이규호  
대전광역시 유성구 장동 100번지  
김정훈  
대전광역시 유성구 장동 100번지  
박유인  
대전광역시 유성구 장동 100번지  
노일준  
경기도 안양시 호계동 183  
박인섭  
경기도 안양시 호계동 183  
(74) 대리인  
김원호, 김양오

심사관 : 김영우 (특허공보 제4035호)

(54) 외압 여과용 방향족 폴리 선펜 중공 섬유막 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

외압 여과용 방향족 폴리 선펜 중공 섬유막 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도 a), b)는 이 발명의 각 실시예에 의하여 얻어진 중공 섬유막의 단면 확대 사진.

제2도 a), b)는 이 발명의 각 실시예에 의하여 얻어진 중공 섬유막의 내부 표면 확대 사진.

제3도는 이 발명의 중공 섬유막의 막 두께에 따른 투수성에 대한 상관 관계도.

[발명의 상세한 설명]

이 발명은 방향족 폴리 선펜 중공 섬유막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 막의 외측은 외표면에 미세한 기공으로 이루어진 치밀한 스킨층을 갖고 내측은 슬릿(slit)상의 표면기공을 갖는 다공성 망상구조층으로 되어 있고, 이에 인접하여 외표면과 내표면측에서 각각 발달한 지상구조(finger structure)층 및 공동층(macrovold) 그리고 이들이 만나 생긴 다공성 망상구조의 중간층으로 된 스킨층-지상구조층-다공성 망상구조층-공동구조층-다공성 망상구조층의 5층 구조의 막을 형성

함으로서, 투수성, 기계적 강도, 내압성 등의 우수하여 외압 여과 방식에 적합한 폴리 선편 중공 섬유막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

중공 섬유에 의하여 제작된 중공 섬유막 모듈은 여타의 다른 모듈-스파이럴 와운드 타입(spiral wound type) 또는 플레이트 타입(plate-type)에 비하여 단위 부피당 가장 넓은 막 면적을 가지며 동시에 자체 지지력을 함으로써 장치를 소형화할 수 있는 큰 장점이 있다.

이에 따라 여러 종류의 폴리머들이 중공 섬유막 소재로서 연구되어 왔으나 내열성, 내산성, 내알칼리성, 내산화성이 뛰어난 폴리 선편 수지가 현재 많이 쓰여지고 있다.

폴리 선편 수지를 소재로 한 중공 섬유막에 관한 종래의 기술로서는 폴리 선편 중공 섬유막의 상업적 효시가 되었던 아미콘사 제조법(일본국 특개소 49-23183호)을 비롯하여, 동 소 54-145379호, 동 소 56-152704호, 동 57-82515호, 유럽특허 제 0121911호, 일본국 특개 소 58-91822호, 동 소 58-114702호, 동 소 59-228016호, 및 동 소 59-228017호, 동 소 59-112027호 및 동 소 58-132112호에 개시되어 있는 방법들을 거론할 수 있다.

비교적 초기 기술에 속하는 미국 아미콘사 제조법(일본국 특개소 49-23183호)에서는 폴리 선편 중공 섬유막 제조에 있어서 중공사 방사시 내부응고 액으로서 물을 사용하기 때문에, 제조된 중공상의 구조가 내부면에 치밀한 스킨층이 형성되고 외표면에는 중합체가 결핍된 직경 10 $\mu$ m 이상의 공동이 개구되어 있는 단일 지상구조(finger-structure)의 형태를 갖는다.

이 구조는 막의 외표면으로 갈수록 중합체가 결핍을 이루는 지상구조가 크게 존재하고 외부 표면층에 치밀층이 없으므로 투수성은 높으나 기계적 강도가 약하고 내압밀성이 작다. 또한 제조시 응고력이 강력한 물을 내부 응고액으로 사용함으로써 방사속도가 아주 느리고 중공사 내부 표면이 손상되거나 방사중 중공사가 전달되기 쉽다.

상기 구조 중공 섬유사는 그 구조 특성에 의하여 여과가 섬유 내부면에서 섬유 바깥면으로 행하여지게 되어 여과중 섬유 중공내부에 케이크(cake)가 형성되기 쉽고 또한 형성된 케이크의 제거가 어려워 여과액 순환에 있어 파열되기 쉽고 내경에 달 여과액의 정도가 제한되어 큰 정도 용액의 여과를 위하여서는 보다 큰 내경이 필요하게 된다. 또한 막 모듈을 이용한 프랜트 가동식 가동이 중단되거나 막의 폴링(fouling) 현상이 생길때의 가동압력이 이상증가할 경우 막의 기공이 확장되어 반도체용 초순수제조와 같은 정밀한 여과능력을 필요로 하는대는 사용하기 힘든 단점이 있다.

이에 따라 여과 용액의 정도에 영향을 받지 않고 케이크의 제거가 쉬우면서 압력이 막의 외측에 가해지므로 내압성이 아주 뛰어난 외압 여과 방식의 중공 섬유막이 제안되었다.

일본국 특개소 54-145379호에서는 방사용액에 전해질수용액을 첨가함으로써 분리막의 내, 외 표면에 치밀한 스킨층을 갖고 이 치밀층 양 표면 사이에 지상구조를 갖는 중공 섬유막의 제조방법이 개시되어 있다.

상기 구조는 내·외부에 치밀한 스킨층을 가지고 있어 내·외부 여과방식에 선택적으로 사용할 수 있으며, 기계적 강도가 크다는 장점은 있으나 투수성의 막두께 의존성이 커서 막두께가 200 $\mu$ m를 넘으면 투수성이 급격히 저하되며, 또한 배우에 치밀층을 갖게 하기 위하여 응고력이 강한 내부 응고액을 사용함으로써 방사 속도가 느려 생산성이 떨어지는 문제점이 있다. 또한 내부 여과방식으로 사용할 때는 앞서 기술한 배우 여과방식에 따른 문제점을 가지고 있고 외부에 스킨층을 한개 갖고 있기 때문에 투과성이 낮은 단점이 있다. 또한 외부여과 방식으로 사용하는 경우에도 역시 치밀한 스킨층이 내외 양쪽에 있으므로 투수성이 낮은 단점이 있다.

상기의 구조외에 분리막의 내, 외 표면에 처리한 스킨층을 갖고 이 치밀층 양표면 사이에 다공성 망상 지지체를 갖는 중공 섬유막이 일본국 특개소 56-152704호에 개시되어 있으나, 여전히 투수성이 낮으며 상기의 문제점들이 해결되지 않은 상태로 있다.

유럽특허 제 0121911호에는 중공사의 내, 외 표면에 치밀한 스킨층이 존재하지 않는 다공성 망상 구조를 갖는 중공사 막이 개시되어 있으나 제거 대상 물질의 분자량이 크게 역세척이 잘 되지 않는 문제점이 있다.

일본국 특개소 59-228016호 및 동 소 59-228017호에 공기중의 습도를 조절하는 방법으로 중공사의 어느 한쪽에 치밀한 표면 및 연속하는 망상다공질 층을 부여하고 다른 한쪽에는 치밀하지 않은 표면 및 연속하는 다공성 망상구조를 부여하고 그 중간을 막의 반경 방향에 다른 지상 구조를 부여하여 높은 투수성을 가지면서 동시에 기계적 강도를 높인 중공 섬유막이 제안되어 있다.

이를 더욱 분석하여 보면 상기 방법에 개시되어 있는 구조가 1) 중공사 내부에 치밀한 스킨층을 부여하고 외부에는 다공성 망상 구조를 부여하며 중간을 내측에서 발달한 지상 구조의 공동으로 연결하는 구조와, 2) 내부를 다공성 망상 구조로 하고 외부를 치밀한 스킨층으로 형성한 다음 중간을 외측에서 발달한 지상구조로 연결하는 구조로 되어 있음을 볼 수 있다.

여기에서 1)의 구조는 이미 내부 여과 방식의 불리한 기술이며 상기의 2)의 구조는 외부에만 치밀한 스킨층을 갖고 있으므로 앞에서 기술한 외부 스킨층을 가진 중공사 상의 외압 여과 방식은 거의 같다고 할 수 있다. 그러나 상기 2) 구조를 만드는 방법에 있어 내부 응고제로 고습도의 수증기를 사용하는데 방법은 수증기가 응고력이 약하며, 불안정한 압축성의 기체이므로 중공사 내부의 습도의 안정적인 공급 장치가 필요할 뿐만 아니라 방사 높이에 제약을 주며 또한 중공사의 고른 형태 유지가 어렵고 고속 방사시 중공사의 절단이 일어나기 쉽고, 중공사의 내부가 기체로 되어 중공사의 방사시 물위로 부유하게 되는 등 실용화에 많은 문제점이 있다.

또한, 상기의 구조의 중공 섬유막을 제조함에 있어서 일본국 특개소 59-112027호 및 동 소 58-132112호에서는 내부 응고액으로 벤젠, 헥산, 파라핀을 사용하였는데 중공사의 외부 응고액 및 중공사의 수세이 쓰이는 물과 상기 유기 화합물들이 전혀 섞이지 않으므로 그 구조의 완전 응고가 힘들고 상기 유기 화합물을 제품으로부터 제거하기 위하여 알콜, 아세톤 등의 용제로 후처리해야 하기

때문에 제조 비용이 많이 들고 알콜-아세톤등은 폴리 설펜을 일부 팽윤시키는 성질이 있어 중공 섬유막 구조 안정성도 해치게 된다.

본 발명은 상기의 모든 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 투수성을 크게 개선하면서 기계적 강도도 우수한 외압 여과 방식에 적합한 막구조를 갖는 폴리 설펜 중공 섬유막과 상기 구조를 갖는 폴리 설펜 중공섬유막의 안정적 제조방법의 제공을 목적으로 한다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 막의 외측은 외표면에 미세공정을 갖는 치밀한 스킨층을 갖고, 내측은 치밀한 스킨층이 아닌 슬릿(slit)상의 표면기공을 갖는 얇은 다공성 망상구조층을 가지고 있고 이에 인접하여 내표면측과 외표면측에서 각각 발달한 지상구조(finger structure)층 및 공동층(macrovoid) 그리고 이들이 만나 생긴 다공성 망상구조의 중간층으로 형성된 스킨층-지상구조층-다공성 망상구조층-공동구조층-다공성 망상구조층의 5층 구조로 구성되는 폴리 설펜 중공 섬유막을 제공한다.

이 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

이 발명의 폴리 설펜 중공 섬유막은 하기의 후술한 실시예들에 의해 얻어진 제1도의 단면 확대사진과 같이 막의 외측은 외표면에 미세 공정을 갖는 치밀한 스킨층을 갖고 내측은 제2도의 내부표면 확대사진과 같이 슬릿(slit)상의 표면기공을 갖는 다공성 망상구조층으로 되어 있고, 내표면과 외표면측에서 각각 발달한 지상구조(finger structure)층 및 공동구조층(macrovoid) 그리고 이들이 만나 생긴 다공성 망상구조의 중간층으로 이루어진 스킨층-지상구조층-다공성망상구조층-공동 구조층-다공성 망상구조층의 5층을 구조로 구성되어 있다.

외표면의 미세 공정의 치밀한 스킨층을  $0.01\mu\text{m}$  미만의 기공으로 이루어진 외표면을 가지고 있다.

외부 스킨층과 인접하여 외측에서 내측으로 공경이 연속적으로 증가하는 지상구조 및 내표면측의 내부 다공성 망상구조층과 인접하여 내측에서 외측으로 공경이 연속적으로 증가하는 지상구조가 다공성 망상구조의 중간층과 연결됨에 있어서, 지상구조는 내·외표면측에서  $0.1\mu\text{m}$  이하의 공경을 갖고 내부 중간층측에서는 수  $\mu\text{m}$ 이상의 공경을 갖는 슬릿상 테이퍼상(taper 象) 구조이며, 내표면측의 다공성 지지체는 폭  $0.01\sim 5\mu\text{m}$ , 길이  $0.02\sim 10\mu\text{m}$ 의 슬릿상 기공이 개공률 40~80%로 존재하는 내표면과 이에 인접하여  $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 의 열린기공(open pore)로 된 다공성 망상구조의 얇은 지지층이  $1\sim 10\mu\text{m}$  두께로 이루어져 있다.

다공성 망상구조에서 슬릿상 기공의 폭이  $0.01\mu\text{m}$  보다 작고 길이가  $0.02\mu\text{m}$  보다 짧으면 일본국 특 개소 54-1445379호에 나타난 구조와 유사해지며 따라서 투수성이 저하되고 폭이  $5\mu\text{m}$  보다 크고 길이가  $10\mu\text{m}$  보다 길면 다공질망상층이 조악해지고 마찬가지로 상기 구조에서 그 형태가 바뀐다. 또한 개공률이 40% 보다 작으면 투수성이 떨어지고 개공률이 80% 보다 크면 상기 구조의 막이 제조되어지지 않는다.

또한 다공질 망상구조의 중간층의 두께는 막에서의 적절한 크기의 기계적 강도 및 내압성을 보장하기 위하여 막의 전체 두께에 대하여 1/20이상이 바람직하며, 다공질 망상구조의 중간층의 위치는 내측과 외측에서 등거리에 있어도 좋고 내부표면에서 중간층까지의 거리와 외부표면에서 중간층까지의 거리의 비가 1/10~10/1 정도가 좋다. 또한 다공질 망상구조의 중간층의 기공크기는  $0.1\sim 10\mu\text{m}$  정도의 열린기공(open-pore)으로 이루어져 있다.

이 발명의 구조를 갖는 폴리 설펜 중공 섬유막은 하기의 제3도에서 보아 알 수 있듯이 막 두께에 따라 투수성의 영향을 받지 않는다.

이는 이 발명의 중공 섬유막이 외표면층의 기공이  $0.01\mu\text{m}$  이하이고, 내부는 수  $\mu\text{m}$ 이상의 테이퍼 상의 지상 구조와 공동구조층 그리고 내표면층 및 중간층이 외표면층의 기공에 대하여 10~100배 크기의 거대 기공으로 형성된 다공성 망상 지지체로 구성되어 있는 관계로 하여 다공성 망상 구조의 두께 증가가 막의 기계적 강도를 보강하여 줄뿐 막의 투수성에는 영향을 주지 않는다고 생각되기 때문이다.

상기와 같은 구조를 갖는 이 발명의 폴리 설펜 중공 섬유막의 투수성은 최소  $400 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$  이상의 큰 투수성과 높은 기계적 강도를 갖는다.

다음에 이 발명에서 폴리 설펜 섬유막 제조방법에 대하여 설명한다.

중공 섬유막 제조에 있어서 중요한 것은 제조된 막의 투구성 개선과 막구조의 내구성 증대에 있다.

종래부터 이에 대한 연구와 개발이 이루어져 다음과 같은 방법들이 주지되어 있다.

제막 용액에 염화 아연 등의 무기염, 또한 알콜 등의 유기물이나 폴리에틸렌글리콜 등의 수용성 고분자들을 막의 특수성 상승이나 방사 용액의 점도를 증가시키기 위하여 폴리머의 종류, 용매에 따라 적당한 방법으로 첨가하여 사용되는데 이들은 제막후 용이하게 제거될 수 있어야 한다.

막 구조는 폴리머의 농도, 방사원액의 점도, 제막온도, 응고액의 종류에 따라 망상구조 또는 지상구조로 된다.

즉 폴리머의 농도, 방사원액의 점도, 제막온도가 높고, 응고액에 의한 응고의 진행이 느리면 망상구조(sponge-structure)가 되고 반면 폴리머의 농도, 방사원액의 점도 및 제막온도가 낮고 응고 속도가 빠르면 지상구조(finger-structure)가 형성된다.

일반적으로 폴리 설펜 중공 섬유막은, 폴리 설펜 수지를 고비점의 난휘발성 유기 용매에 용해하여 제조된 방사 원액을 2중 관형 노즐에 압출시키는 동시에 노즐 내부 흡에 내부 응고액을 주입시켜 공기중으로 방산한 다음 외부응고액의 응고 욕조에서 응고시키거나, 또는 직접 외부 응고액의 응고 욕조로 방산한 다음 완전히 응고시킨 후 수세하는 방법으로 제조된다.

그러나 이때 외부응고제가 물과 같은 저점도, 저응고가의 비용매만을 단독으로 쓰는 경우 응고액이 방사 용액과 접촉하는 계면은 일본국 특개소 54-145379호에서와 같은 내부에 치밀한 스킨층이 이루어지게 되며 따라서 상기 구조와 같은 내부표면이 형성되지 않으며 따라서 상기 구조의 중공사가 이루어지지 않는다. 또한 내부응고제로 물과 같은 저점도, 저응고가의 비용매에 해당 폴리 설펜 수지의 양용매를 혼합시킨 용액을 사용하여 중공사를 제조하는 경우에도 권취기 등에 의한 인위적인 연신을 시키지 않고 투출량과 방사 높이등에 의한 자연낙하방법을 택하면 제조된 중공사의 내부표면은 대부분 저응고가의 비용매를 단독으로 사용한 경우보다는 기공의 크기가 크지만 상기와 같은 스릿트상의 표면기공을 얻지 못하며 보통  $0.01\mu$  이하의 기공으로 이루어진 내표면을 얻게 된다. 또한 내부응고제를 물과 같은 저점도, 저응고가의 비용매에 해당 폴리 설펜 수지의 양용매를 혼합시킨 방사 용액을 사용하고 연신을 시키거나 중공사를 제조하는 경우에도 내부응고제로 물과 같은 저점도, 저응고가의 비용매에 해당 폴리 설펜 수지의 양용매만을 혼합시킨 용액을 사용하면 상기 구조의 내표면의 스릿트상의 기공의 크기와 상기구조의 단면의 형태를 인위적으로 제어하기가 어렵고 이를 위해서는 상기 내부 응고제에 3성분으로 그리세린 등과 같은 고점도, 고응고가의 비용매를 첨가하는 것이 바람직하다. 그리고 방사용액의 점도와 조성 및 투출량, 그리고 내부응고제의 점도와 조성 및 투출량의 적절한 배합에 의해서도 상기와 같은 연신효과를 재현되기도 하나 방법이 까다롭고 실험변수를 선정하는데 제한을 많이 받는다.

본인들은 이러한 실험결과들을 토대로 상기의 구조를 안정적으로 재현시키기 위한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 제조방법을 안출해 냈다.

즉 폴리 설펜 수지와 첨가제 및 이들의 공통용매로 이루어진 방사원액을 이중관형 노즐에서 압출시키는 동시에 노즐내부의 흡에 해당 폴리 설펜 수지의 양용매(good solvent)와 저점도 저응고가의 비용매 그리고 고점도 고응고가의 비용매가 최소 2성분 이상으로 혼합된 내부응고제를 주입시키면서 공기중에 토출시킨 다음 외부응고속조로 낙하시킬 때 노즐에서 토출되면서 형성되는 중공사의 자연 낙하 속도보다도 빠른 속도로 연신시키거나 또는 직접 외부응고속조에 토출시킬 때는 중공사의 토출 속도 보다도 빠른 속도로 연신을 시키면서 방사하여 중공사를 형성하는 일련의 방법을 도입하여 상기 구조를 갖는 폴리 설펜 중공사의 제조방법이다.

이때 폴리 설펜 수지는 방향족 폴리 설펜 중합체, 방향족 폴리 에테르 설펜계 중합체 또는 이들의 화학적 변성 중합체 중에서 선택하여 사용된다.

방사 원액 중에서의 폴리 설펜 수지의 농도는 10~30중량%가 방사를 쉽게하며 제막 후 막의 투수성을 유지하기 위하여 바람직하다. 폴리 설펜 수지의 농도가 10중량% 보다 낮으면 점도가 낮아 상기 구조를 갖게 하기 위한 방사가 곤란할 뿐만 아니라 제조된 막의 기계적 강도가 낮으며 30중량% 보다 높으면 제조된 막의 투수성이 저하된다.

방사 원액의 용매는 압출기내에서 방사 원액의 일정 점도 유지를 위하여 비등점  $100^{\circ}\text{C}$  이상의 난 휘발성 유기용매중에서 폴리 설펜 수지에 대하여 양용매(good solvent)인 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아이드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 2-피리딘 등에서 단독 또는 2종 이상 혼합하여 다음의 첨가제들도 용해시킬 수 있도록 하여 사용한다.

이 발명에서, 첨가제들을 방사 용액의 점도 상승과 막의 투수성 증가의 목적을 위하여 폴리 설펜 수지와 함께 유기 용매에 첨가되어 방사 원액을 구성하는데에 사용할 수 있다.

상기 첨가제들을 무기염, 알콜 화합물, 수용성 고분자 등이 쓰여진다.

무기염은 탄산칼슘, 염화아염의 수용액으로 첨가되는데 첨가량은 유기용매에 대하여 고형분으로 환산하여 0~7중량%이하가 바람직하다.

알콜 화합물은 메탄올, 에탄올 등의 1가 알콜, 에틸렌글리콜, 프로필글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 글리세린 등 다가 알콜 또는 이들의 유도체 중에서 선택하여 폴리 설펜 수지의 투입량에 대하여 최고 4배까지 첨가할 수 있다.

그러나 첨가량이 많을수록 방사 용액이 불투명하여지고 방사가 균일하지 못하며, 첨가량이 적으면 투수성이 나빠지게 되어 방사성과 투수성을 고려하여 유기 용매에 대하여 0~40중량%로 농도로 첨가한다.

수용성 고분자 화합물은 방사용액의 점도를 증가시킬 뿐 아니라 폴리 설펜 수지내에 내재하여 있다가 수세시 물에 용해됨으로써 막의 투수성을 증대시켜 주는 효과가 있어 분자량, 종류, 첨가량을 적절히 선택하면 제품의 투과성능을 조절하기 용이하다.

상기의 수용성 고분자 화합물로서는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 피롤리돈 등이 사용될 수 있으며 첨가량은 첨가된 방사 원액의 점도가  $21^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하여 2,000~60,000CPS가 되는 방사 원액에서의 0~40중량% 농도로 하는 것이 제막후 막의 투수성과 방사의 용이성을 위하여 바람직하다.

방사 원액의 점도가 2,000cps 보다 낮은 경우에는 상기 막의 구조가 형성되기 어려울 뿐만 아니라 방사성도 나빠 공정이 어려워지고 60,000cps보다 높은 경우 방사가 힘들고 막의 균일성이 떨어지게 된다.

또한 방사 원액의 방사에 있어서 응고액의 응고가 각 제막시 막 구조에 영향을 주게 된다.

즉, 응고력이 너무 작으면 응고가 제대로 일어나지 않고 또한 방사 높이를 높일 수 없어 형태 안정성이 나빠지고 응고력이 너무 크면 치밀한 스킨층과 지상구조가 만들어지나 방사 속도를 빠르게 할 수 없고 방사중 섬유적 표면손상과 전달이 일어나기 쉽다.

내측에 있어 내표면이 치밀한 스킨층이 없는 스릿트상의 기공으로 이루어진 다공성 망상 구조 및 이에 인접하여 각각 지상구조 및 공동구조층(macrovold)이 발달하고, 외표면은 치밀한 스킨층으로 되

어 있으면서 인접하여 발달한 지상 구조가 다공성 망상구조의 중간층에서 만나는 구조의 중공 섬유 막을 제조하기 위하여 내부 응고액이 외부 응고액보다 높은 응고가를 가져야 할 것이다.

여기에서 응고액의 응고가는 응고력을 나타내는 지수로서 폴리 설펜 15중량부와 N-메틸-2-피롤리돈 20중량부로 이루어지는 혼합물을 디메틸아세트아마이드 용매에 1중량% 농도로 용해한 용액 500ml를 상전이 시키는데 필요한 응고액의 양을 ml의 수치로 표시한 것으로서 수치가 작을 수록 응고력이 크고 수치가 클수록 응고력이 낮다.

이 발명에서의 내측에 치밀한 스핀층이 생기지 않고 다공성 망상구조층 및 이에 인접한 공동구조를 형성하고 응고가 용이하게 이루어져 방사 높이를 조절할 수 있기 위하여 내부 응고제의 응고가는 10~20, 점도 5~20cps의 범위가 바람직하다.

상기와 같은 응고액으로서 폴리 설펜에 대하여 양 용매(good solvent)인 디메틸 아세트 아마이드, 디메틸 포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 2-피리딘, 디메틸설폭사이드 등과 물, 에탄올, 메탄올 등과 같은 응고가 7~10 정도 3~10cps의 저응고, 저점도의 비용매(none solvent) 및 에틸렌 글리콜, 프로필 글리콜, 글리세린 등과 같은 응고가 20~30, 점도 30~100cps의 고응고, 고점도의 비용매(none solvent)를 적절히 혼합하여 응고가 10~20, 점도 5~20cps의 혼합 용액을 제조하여 사용한다. 여기에서 응고가가 20이상일때는 상기와 같은 내부표면에 스릿트 상의 기공이 형성되나 내측의 공동구조가 제조되지 않게 되고, 응고가가 10이하의 경우는 내표면에 스릿트 상의 기공이 형성되지 않는 등의 문제가 있다.

외부 응고액은 폴리 설펜에 대하여 양용매와 저점도, 저응고가의 비용매의 혼합용매 또는 저점도, 저응고가의 비용매 단독으로서 응고가 13이하의 값을 갖는 것이 바람직하다.

응고가가 13이상되면 외표면의 기공이 너무 커 치밀층이 형성되지 않아 막의 분획성이 나빠질 뿐만 아니라 내압성이 저하된다.

외부 응고액의 온도는 0~100℃까지 다양하게 선택할 수 있는데 물의 온도가 높을 수록 투수성이 커지고 막내부에 잔존하는 잔여 용매를 쉽게 제거할 수 있다.

또한 비중공 섬유막을 공기중에 방사하여 외부 응고액에 넣는 경우 습도 및 방사 높이를 조절함으로써 상전이를 조절할 수 있다. 이 발명에서의 방사 높이는 0~100cm가 적합하였다.

방사 높이가 100cm 보다 높은 경우 내부 응고액에 의한 상전이가 외표면까지 진행되어 막내측에서 발달한 공동 구조가 외측까지 발달하여 외측에 치밀층 및 지상구조가 형성되지 않으며, 또한 상기 구조의 중공사 막이 형성되지 않는다.

또한 연신속도는 방사원액 및 내부응고제가 노즐에서 토출되면서 중공사의 공기중에서 외부응고제 욕조에 떨어지는 자연낙하 속도보다도 빠른 속도로 연신시켜야 하며 직접 외부 응고 욕조에 토출시킬 때는 중공사의 토출속도 보다도 빠른 속도로 연신을 시키면서 방사하여야 한다. 이때 토출속도나 자연낙하 속도는 내부 응고제와 방사원액의 토출량, 방사원액의 점도, 방사높이 등에 따라 달라지는데 토출속도나 자연낙하 속도보다 1~5배 정도가 중공사의 전달되지 않으면서 상기 구조가 안정적으로 만들어진다.

이 발명에 의하여 제조된 중공 섬유막의 성능을 기존 섬유막과 비교하여 보면 기존의 중공 섬유막의 인장 강도는 0.2~0.4g/diner, 내압성이 2~4기압, 투수성은 한외여과 영역에서  $100\sim400 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ 이고, 유효내경이 최소 400 $\mu\text{m}$ 인데 비하여 이 발명에서의 중공 섬유막은 인장강도

0.3~0.6g/denier, 내압성 4~8기압 투수성은  $400\sim4000 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ , 유효 내경 100 $\mu\text{m}$  이상으로써 종래의 중공섬유막에 비하여 투구성과 기계적 특성이 우수하다.

또한 상기의 조성의 내부응고제와 연신에 의한 중공사의 제조방법을 사용한 경우 기존의 중공사의 제조방법의 단점인 저속방사의 한계를 벗어나 고속방사에 의한 중공사의 안정적 제조가 가능하여 생산성을 크게 높일 수 있었다.

상기의 발명에 의하여 제조된 폴리 설펜 중공 섬유막은 기존의 중공섬유막에 비하여 투수성과 기계적 특성이 우수하여 취급이 용이하고 분리성이 높아 외압 방식의 한외 여과 용도에 적합하여 의료용, 정수공업, 식품공업등에 활용의 여지가 클 것으로 기대된다.

다음에 이 발명의 바람직한 실시예를 기재한다.

그러나, 다음의 실시예는 이 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 이 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

폴리 설펜 수치 200g을 디메틸포름아마이드 700g, 폴리비닐 피롤리돈 100g을 함께 100℃에서 녹인 후 20℃에서 냉각하여 방사 원액을 제조한다. 상기 방사 원액을 이중관형 노즐에서 압출하는 동시에 내부응고액을 물/에틸렌 글리콜/디메틸포름아마이드가 각각 40:10:50으로 구성된 혼합용액과 함께 방사 높이 40cm, 방사속도 30m/min으로 하여 외부 응고액으로 물을 사용한 외부 욕조로 방사 응고하여 제1도(a) 및 제2도(a)의 구조를 갖는 소망하는 이 발명의 폴리 설펜 중공 섬유막을 제조하였다. 상기 중공막은 제1도의 (a)와 같이 외경 1.3mm, 내경 0.8mm인 중공사로서 외측은 외부 표면이 치밀한 스핀층과 이에 인접한 지상 구조로 이루어져 있고 내측은 내표면이 제2도의 (a)와 같이 폭 0.3 $\mu\text{m}$ , 길이 1 $\mu\text{m}$  슬릿트 기공의 표면과 인접하여 두께 1 $\mu\text{m}$ 의 얇은 다공성 망상구조층으로, 그리고 이에 인접하여 60 $\mu\text{m}$  두께의 공동구조가 다공성 망상구조의 중간층과 만나는 형태로 형성되어 있었다. 중공사를 길이 30cm를 절단하고 양쪽을 예폭시 수치로 잡착한 후 투수성과 분획성을 조사한 결과 1kg/cm<sup>2</sup>의 외압 여과에서 순수 투과량은  $700 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ 이었고 분자량 50000의 덱스트란 (dexfran) 0.5%수용액에서의 덱스트란 제거율은 100%였다.

상기 막의 기계적 강도는 인장강도 0.55g/denier였고 내압성은 4기압(4kg/cm<sup>2</sup>) 이상이였으며 반복사용하여도 투과능력이 저하되지 않았다.

#### [실시예 2]

폴리 설펜 수지 150g, 폴리에틸렌글리콜 350g을 N-메틸-2-피롤리돈 500g과 혼합하여 100℃에서 용해시킨 후 20℃로 냉각하여 방사원액을 제조하였다.

상기 방사 원액을 이중관형 노즐에서 압축시키는 동시에 내부층에 내부응고액으로 에틸알콜/N-메틸-2-피롤리돈=80/20의 혼합용매를 가하면서 외부 응고액으로 100℃물을 사용하는 외부 응고욕조를 직접 50m/min의 속도로 방사하였다.

방사한 후 100℃의 온도에서 12시간 방치한 후 건조하여 이 발명에서 소망하는 폴리 설펜 중공성유막을 얻었다.

상기의 섬유막은 외경 1.8mm 내지 1.0mm의 중공성유사로 외표면은 치밀한 스킨층과 지상구조로 되어 있고 내표면은 폭 0.1μm의 슬릿형 기공의 표면과 인접하여 두께 2μm의 다공성 망상 지지층 및 이에 인접하여 지상구조 및 공동구조층이 발달하고 각각 지상구조 및 공동구조층이 만나는 곳에 다공성 망상구조의 중간층이 존재하는 형태로 형성되어 있었다.

이 중공사를 실시예 1의 방법과 같이 투과성, 기계적 특성을 측정한 결과 1kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 순수 투과율  $1800 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>·min·atm, 분자량 95,000의 폴리 비닐피롤리돈 0.5% 수용액에서 제거율이 90%이상이었으며 내압성 5기압(5kg/cm<sup>2</sup>)이상이었으며 반복 사용하여도 투수성의 저하가 관찰되지 않았다.

#### [실시예 3]

폴리 설펜 수지 185g과 황산마그네슘 15g을 디메틸아세트아마이드 800과 혼합하여, 100℃로 가열하여 완전히 용해시킨 후 20℃로 냉각시켜 방사원액을 제조한다.

이 방사 원액을 이중 관형 노즐에 압출시키면서, 동시에 내부층에 내부 응고제로서 물/에틸렌글리콜/디메틸아세트아마이드가 각각 25/30/45으로 구성된 혼합용매를 주입하여 방사높이 20cm로 하여 물을 외부응고액으로 하는 수조로 방사하여 24시간 세척한 후 소망하는 제1도 (b) 및 제2도 (b)의 구조를 갖는 폴리설펜 중공 섬유막을 제조하였다.

상기의 폴리 설펜 중공 섬유막은 제1도 (a)와 같은 동일구조로 외경 1.0mm, 내경 0.5mm, 외표면은 치밀한 스킨층과 이에 인접하여 지상구조가 내측으로 발달되었으며, 내표면은 제2도(b)와 같이 폭 0.5μm 길이 1μm의 슬릿상의 기공이 개공률 70%였으며 그에 인접하여 공동구조가 50μm의 두께로 형성되어 중간층과 연결되어 있는 중공사 구조였다.

이 중공사를 실시예 1과 같은 방법으로 평가한 결과 1기압 가압조건에서의 투수율은  $1,000 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>·min·atm 이고 분자량 40,000의 폴리비닐피롤리돈 0.2% 수용액의 분리율은 90% 이상이었고 기계적 강도는 인장강도가 0.5g/denier, 내압성 5기압(5kg/cm<sup>2</sup>)이상이었으며 반복 사용하여도 투수성의 감소가 관찰되지 않았다.

상기 예에서 알 수 있듯이 이 발명에 의한 중공성유막은 구조가 외표면에는 미세한 기공에 의한 치밀한 스킨층이 형성되어 있고 내표면측에는 슬릿상의 기공으로 형성된 얇은 다공성 망상구조가 발달되고 이에 연한 공동구조가 외표면측의 지상 구조와 함께 다공성 망상구조의 중간층에 연결됨으로써 기계적 특성과 투수율이 우수하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

막의 외측은 외표면에 미세한 공경을 갖는 치밀한 스킨층 그리고 내측은 내표면이 슬릿(slits)상의 표면기공을 갖는 다공성 망상구조층을 가지고 있고 각각 이에 인접하여 외측 및 내측에서 공경이 중간층으로 갈수록 연속적으로 커지는 지상구조 및 공동구조가 발달하고 이들이 만나는 곳에 다공성 망상구조의 중간층이 존재하는 스킨층-지상구조층-다공성 망상구조층-공동구조층-다공성 망상구조층의 5층 구조로 구성되는 것을 특징으로 하는 폴리 설펜 중공 섬유막.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 스킨층은 0.01μm 미만의 미세한 공경의 기공으로 이루어진 것을 특징으로 하는 중공 섬유막.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 지상구조 및 공동구조는 상기의 외부 스킨층 및 내측 다공성 망상구조층에서 다공성 망상구조의 중간층으로 갈수록 공경이 연속적으로 증가하는 테이퍼(taper)상의 구조를 갖고 중간층인 다공성 망상구조와 연결되는 것을 상의 특징으로 하는 중공 섬유막.

#### 청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 지상구조는 내·외표면측에서 0.1μm 이하의 공경을 갖고 내부 중간층에서는 1~50μm의 공경을 갖는 것을 특징으로 하는 중공 섬유막.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 다공성 망상구조인 중간층은 막 전체 두께의 1/20이상이고, 형태는 0.01~10 $\mu$ m의 열린기공(open-pore)으로 이루어져 있으며 위치는 내·외부표면에서 중간층까지의 각각의 거리의 비가 1/10~10/1인 것을 특징으로 하는 중공 섬유막.

청구항 6

제1항에 있어서, 내표면의 다공성 지지체는 폭 0.01~5 $\mu$ m, 길이 0.02~10 $\mu$ m의 슬릿트상 기공이 개공률 40~80%로 존재하는 내표면과 이에 인접하여 0.01~10 $\mu$ m의 열린 기공(open pore)으로 이루어진 다공성 망상지지층이 두께 1 $\mu$ m이상 10 $\mu$ m이하로 된 것을 특징으로 하는 중공 섬유막.

청구항 7

폴리 설편 수지와 첨가제 및 이들의 공용용매로 이루어진 방사원액을 이중관형 노즐에서 압출시키는 동시에 노즐내부의 흡에 해당 폴리 설편 수지의 양용매와 저점도 저응고가의 비용매 그리고 고점도 고응고가의 비용매가 최소 2성분이상으로 혼합된 내부응고액을 주입시키면서 공기중에 토출시킨 다음 외부응고욕으로 낙하시킬 때 노즐에서 토출되면서 형성되는 중공사의 자연낙속도보다도 빠른 속도로 연신시키거나 또는 직접 외부 응고욕조에 토출시킬 때는 중공사의 토출속도 보다도 빠른 속도로 연신을 시키면서 방사하여 중공사를 형성하는 일련의 방법을 특징으로 하는 제1항 기재의 구조를 갖는 폴리 설편 중공 섬유막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리 설편 수지는 방향족 폴리 설편 중합체, 방향족 폴리 에테설편계 중합체 또는 이들의 화학적 변성 중합체중에서 선택하여 사용되는 것을 특징으로 하는 방법으로 폴리 설편 수지는 방사원액 중에서 10~30중량%의 농도인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 방사 원액의 용매는 비등점 100℃ 이상의 난휘발성 유기 용매로서 폴리 설편에 대하여 양용매(good solvent)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제7항 또는 제10항에 있어서 방사 원액의 용매는 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 설편사이드, 2-피리딘 중에서 1종이상 선택되어 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 첨가제는 무기염, 알콜화합물, 수용성 고분자로서 적어도 1종 이상의 방사 원액에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 무기염은 탄산칼슘, 염화아연 등으로 방사원액에 0~7중량% 농도로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 알콜 화합물은, 메탄올, 에탄올 등의 1가 알콜 또는 이들의 유도체 중에서 1종 이상 선택하여 방사원액 중에서 0~40중량% 농도를 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 수용성 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리 비닐 알콜, 폴리 비닐 피롤리돈 중에서 선택하여 방사원액 중에서 0~40중량% 농도로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제7항에 있어서, 방사원액의 점도는 2,000~60,000센터포아스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제7항에 있어서, 내부 응고액은 폴리 설편의 양용매의 저점도, 저응고가의 비용매(poor solvent) 및 고점도, 고응고가의 비용매의 최소 1성분이상이 혼합되어 응고가가 10~20, 점도 5~20cps의 범위에 속하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제7항에 있어서, 외부 응고액은 물, 또는 폴리 설편에 대하여 양용매와 저점도 및 저 응고가의 비용매의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제7항 또는 제17항에서 외부 응고액의 온도는 0℃~100℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제7항에 있어서, 방사 높이는 0~1m인 것을 특징으로 하는 방법.

첨구항 20

제7항에 있어서, 연신속도는 토출속도 및 자연낙하 속도의 1~5배인 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1-가

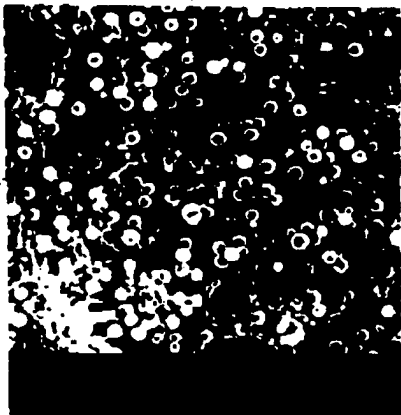


도면1-나

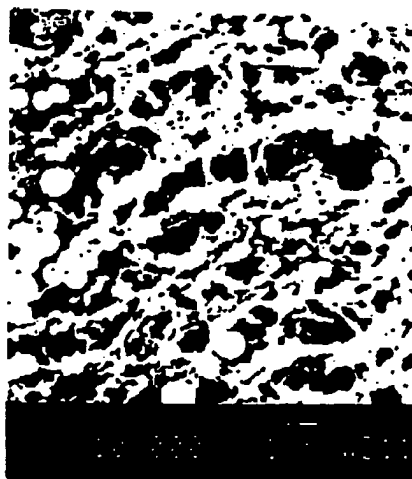




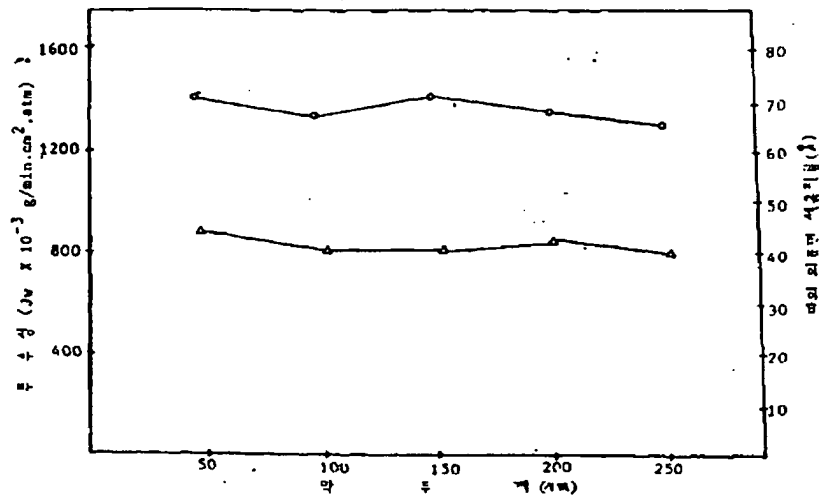
도면2-가



도면2-나



도면3



DERWENT- 1997-163184

ACC-NO:

DERWENT- 199715

WEEK:

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polysulphone hollow fibre membrane mfr. - comprises dissolving polysulphone resin in di:methyl:formamide soln. and poly:vinyl:pyrrolidone and cooling to give spinning soln.

INVENTOR: KIM, J; LEE, K ; NO, I ; PARK, I ; PARK, Y

PATENT-ASSIGNEE: KOREA RES INST CHEM TECHNOLOGY[KOREN]

PRIORITY-DATA: 1992KR-0008940 (May 26, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
KR 9507322	B1 July 10, 1995	N/A	000	B01D 071/68

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
KR 9507322B1	N/A	1992KR-0008940	May 26, 1992

INT-CL (IPC): B01D071/68

ABSTRACTED-PUB-NO: KR 9507322B

BASIC-ABSTRACT:

The polysulphone hollow fibre membrane comprises 5 layers, e.g. skin layer-finger structure layer-porous network structure-macro-void layer-porous network structure. 200 g polysulphone resin is dissolved at 100 deg. C in a soln. of 700 g dimethylformamide and 100 g polyvinylpyrrolidone, and is cooled to 20 deg. C to give a spinning soln.. The spinning soln. is extruded into an inner coagulating soln. (water:ethylene glycol:dimethylformamide = 40:10:50) through a duplex

tube nozzle and is spun at a height of 40 cm and a spinning velocity of 30 m/min. into an outer coagulating soln. (water).

**TITLE-** POLYSULPHONE HOLLOW FIBRE MEMBRANE MANUFACTURE COMPRISE  
**TERMS:** DISSOLVE POLYSULPHONE RESIN DI METHYL FORMAMIDE SOLUTION POLY  
VINYL PYRROLIDONE COOLING SPIN SOLUTION

**DERWENT-CLASS:** A14 A26 A88 F01 J01

**CPI-** A04-D05A; A05-J06; A07-A04F; A11-B15C; A12-S05A; A12-S05L;  
**CODES:** A12-W11A; F01-C08C; F01-D08; F01-D10; F01-E03; F04-E05; F04-  
F03; J01-C03;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1997-052507

## The Korean Intellectual Property Office (KR) Unexamined Patent Application (A)

(51) Int.Cl.  
B01D 71/00

(11) Unexamined Publication No 10-1993-0023056

(43) Unexamined Publication Date 1993-12-18

(21) Application No 10-1992-0008940

(22) Application Date 1992-05-26

(74) Agent Won-Ho Kim  
Yang-O Kim

(72) Inventor

Gyu-Ho Lee  
Jeong-Hun Kim  
Yu-In Park  
Il-Jun Noh  
In-Seop Park

(71) Applicant KOREARESEARCHINSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY Yeong-Bok Chae

▶ **Examination Requested** : Requested

(54) THE AROMATIC POLYSULFONE HOLLOW FIBRE MEMBRANES FOR THE EXTERNAL PRESSURE FILTERING AND A METHOD OF MANUFACTURE THEREOF.

### Abstract

Machine Translation

Human Translation

- 1 This invention relates to the aromatic polysulfone Hollow fibre membranes in which the permeability and mechanical property are excellent and which is suitable for the ultrafiltration purpose of the external pressure method and a method of manufacture thereof. The polysulfone Hollow fibre membranes at this invention has the warped surface with 5 layered structure of the skin layer - finger-like structure layer - porous mesh structure layer - common duct tapeworm - porous mesh structure layer in which and, an implosion has the porous mesh structure layer in which the lower surface has the surface porosity on the slit and which is thus the elaborate skin layer of the minute air bubble adjacent and in which the finger-like structure and the cavity structure in which the court noble over the time consecutively, sequentially, serially grows in the outer side and inner side to the intermediate layer develop and in which the intermediate layer of the porous mesh structure exists in the place where these meet. The mechanical strength at the Hollow fibre membranes of this invention is the tensile strength 0.3-0.6g / denier, and the pressure tightness 4~8 pressure and the permeability is the maximum 4, and the  $0.00 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{min}$ . While extending when when extruding the dope which is polysulfone resin, additive, and organic solvent made in the double pipe type nozzle, the Hollow fibre membranes of a structure uses the inside coagulant as the good solvent of the polysulfone resin and mixed solvent of a nonsolvent and it emits to the airborne or the external condensation liquid tub, the Hollow fibre membranes of a structure is manufactured.

### Representative Drawing(s)

Fig. 1

### Description

- 2 [Title of invention]
- 3 The aromatic polysulfone Hollow fibre membranes for the external pressure filtering and a method of manufacture thereof.
- 4 [The simple description of the drawing]

- 5 The inner surface enlarged photograph of the Hollow fibre membranes in which the section enlarged photo of the Hollow fibre membranes obtained with each embodiment of this invention, and Fig. 2 of Fig. 1 I) is obtained with each embodiment of this invention. And figure 3 is a correlation chart about the permeability according to the film thickness of the Hollow fibre membranes of this invention.
- 6 This gun did not give mention of the technical content since being the main part disclosure gun.

## Scope of Claims

### Claim[1] :

- 7 The polysulfone Hollow fibre membranes, wherein the elaborate skin layer and the inner side having the court noble which is minute in the warped surface are comprised of 5 layered structure of the skin layer - finger-like structure layer - porous mesh structure layer - cavity structure layer - porous mesh structure layer in which the outer side of a film is thus adjacent and the finger-like structure and the cavity structure in which the court noble over the time consecutively, sequentially, serially grows in the outer side and inner side to the intermediate layer develop and having the porous mesh structure layer in which the lower surface has the surface porosity on the slit the intermediate layer of the porous mesh structure exists in the place where these meet.

### Claim[2] :

- 8 The Hollow fibre membranes of claim 1, wherein the skin layer is made of the air bubble of the minute court noble less than 0.1 $\mu$ m.

### Claim[3] :

- 9 The Hollow fibre membranes which is done by the feature of a phase that it has a structure on the taper and a structure is connected to the porous mesh structure of being the intermediate layer of claim 1, wherein in the finger-like structure and cavity structure, the court noble is over the time consecutively, sequentially, serially increased to the intermediate layer of the porous mesh structure in the outer skin layer described in the above and inner side porous mesh structure layer.

### Claim[4] :

- 10 The Hollow fibre membranes of claim 1 or 3, wherein the finger-like structure has the court noble less than 0.1 $\mu$ m in extrinsic front surface side and it has the court noble of 1~50 $\mu$ m at the inside intermediate layer.

### Claim[5] :

- 11 The Hollow fibre membranes which is a thing done by the feature of a phase of claim 1, wherein the intermediate layer which is the porous mesh structure is 1/20 or greater of the film total thickness; and as to a location, the ratio of each distance to the intermediate layer is 1/10~10/1 in outer surface while being made of the openend processing (open-pore) of \*\*\* 0.01~10 $\mu$ m.

### Claim[6] :

- 12 The Hollow fibre membranes of claim 1, wherein it becomes the porosity meshed support layer consisting of the width 0.01~5 $\mu$ m, and the open cell (open pore) of 0.01~10 $\mu$ m and the lower surface over the thickness 1 $\mu$ m less than 10 $\mu$ m, and as to the open cell (open pore) of 0.01~10 $\mu$ m and the lower surface, the slit phase air bubble of the length 0.02~10 $\mu$ m exists as the apertured rate 40~80% the porous scaffold of the lower surface is thus adjacent.

### Claim[7] :

- 13 The manufacturing method of the polysulfone Hollow fibre membranes which draws to the speed which is fast than the free dropping speed of the hollow fiber which is formed while being discharged in a nozzle when dropping to the outside solidification bath after discharging on an airborne while extruding the dope consisting of the polysulfone resin, an additive and these common solvents in the double pipe type nozzle and injecting the inside coagulant in which the good solvent and low point of the corresponding polysulfone resin a nonsolvent and high-end of the base coagulation edge the nonsolvent of the high coagulation edge is mixed in the hole of the nozzle inside over the minimum binary or at the same time has the structure of claim 1 practicing a series of method radiates while drawing to the speed which is fast than the discharge velocity of the hollow fiber when directly discharging on the outside solidification bath and for forming the hollow fiber to a feature.

### Claim[8] :

- 14 The method which the polysulfone resin is the concentration of 10~30 weight% to a method among a dope of claim 7, wherein the polysulfone resin selects between the aromatic polysulfone polymer, and the aromatic family polyethe sulfone based polymer or these chemical degeneration polymers and it is used.

### Claim[9] :

- 15 The method of claim 7, wherein the solvent of a dope is the good solvent (good solvent) as the field volatile organic solvent more than the boiling point 100°C about a polysulfone.

**Claim[10] :**

- 16 The method of claim 7 or 10, wherein the solvent of a dope is selected as 1 kinds out of a dimethylacetamide, a dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, the dimethyl sulfoxide, 2- pyridine and it is used commonly.

**Claim[11] :**

- 17 The method with a feature a thing of claim 7, wherein an additive is added to at least, a dope more than the first class as the inorganic salt, the alcohol compound, and the water soluble polymer.

**Claim[12] :**

- 18 The method of claim 11, wherein the inorganic salt is added to a dope to the calcium carbonate, the zinc chloride etc. to 0~7 weight% concentration.

**Claim[13] :**

- 19 The method of claim 11, wherein in the alcohol compound, 1 including a methanol, the ethanol etc. selects between the alcohol or these derivatives over the first class and the alcohol is 0~40 Jungrang % concentration added among a dope.

**Claim[14] :**

- 20 The method of claim 11, wherein the water soluble polymer selects between the polyethylene glycol, the polyvinyl alcohol, and a polyvinylpyrrolidone and it is added among a dope to 0~40 weight% concentration.

**Claim[15] :**

- 21 The method of claim 7, wherein the viscosity of a dope is 2,000~60,000 center poise.

**Claim[16] :**

- 22 The method of claim 7, wherein the inside coagulant is mixed in the good solvent of a polysulfone over the low viscosity, the nonsolvent (poor solvent) and high viscosity of the base coagulation edge, and the minimum 1 component of the nonsolvent of the high coagulation edge and the coagulation edge belongs to 10~20, and the range of the point drawing 5~20cps.

**Claim[17] :**

- 23 The method which the external condensation liquid the good solvent and low point are the mixed solvent of the nonsolvent of the base coagulation edge as to claim 7 about the water or the polysulfone.

**Claim[18] :**

- 24 The method which the temperature of the external condensation liquid is 0°C~100°C in claim 7 or 17.

**Claim[19] :**

- 25 The method of claim 7, wherein the radiation height is 0~1m.

**Claim[20] :**

- 26 The method which the drawing rate is 1~5 times of the free dropping speed and discharge velocity as to claim 7.

- 27 ※ list of reference: it discloses with the initial application contents.